

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-306380

(43)Date of publication of application : 28.10.2003

(51)Int.Cl. C04B 35/495
C01G 51/00
C04B 35/626
H01L 35/18
H01L 35/34

(21)Application number : 2002-112841

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL
& TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 16.04.2002

(72)Inventor : KANO MASAHIRO
FUNAHASHI RYOJI

(54) METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE OXIDE SINTERED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polycrystalline sintered body of a Co-based composite oxide having excellent thermoelectric conversion performance.

SOLUTION: The method for producing a composite oxide sintered body comprises using plate-like crystals of a composite oxide represented by the formula: $\text{Ca}_{2.2-3.6}\text{Na}_{0-0.8}\text{Sr}_{0-0.8}\text{Bi}_{0-0.8}\text{Co}_{4.0}\text{O}_{8.8-9.2}$ as a raw material, molding the plate-like crystals with the crystal planes being arranged in the same direction, and then sintering the obtained moldings under uniaxial compression.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-306380
(P2003-306380A)

(43) 公開日 平成15年10月28日 (2003. 10. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 4 B 35/495		C 0 1 G 51/00	A 4 G 0 3 0
C 0 1 G 51/00		H 0 1 L 35/18	4 G 0 4 8
C 0 4 B 35/626		35/34	
H 0 1 L 35/18		C 0 4 B 35/00	J
35/34			A
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-112841 (P2002-112841)

(22) 出願日 平成14年4月16日 (2002. 4. 16)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 鹿野 昌弘

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

(72) 発明者 舟橋 良次

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合酸化物焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた熱電変換性能を有するC o系複合酸化物の多結晶焼結体を提供する。

【解決手段】一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim 3.6}\text{Na}_{0\sim 0.8}\text{Sr}_{0\sim 0.8}\text{Bi}_{0\sim 0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim 9.2}$ で表される複合酸化物の板状結晶を原料として用い、該板状結晶の結晶面の方向を描いて成形した後、得られた成形体を一軸加圧下に焼結させることを特徴とする複合酸化物焼結体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の板状結晶を原料として用い、該板状結晶の結晶面の方向を揃えて成形した後、得られた成形体を一軸加圧下に焼結させることを特徴とする複合酸化物焼結体の製造方法。

【請求項2】複合酸化物の板状結晶が、下記(1)～(3)の条件を満足するものである請求項1に記載の複合酸化物焼結体の製造方法：

(1) 相対する成長した二面を有する板状構造の結晶であり、(2) 成長した面における最長辺の長さが100 μm 以上、最短辺の長さが10 μm 以上であって、最長辺の長さ／最短辺の長さが100以下であり、(3) 相対する成長した二面間の厚さが50 μm 以下であって、成長した面の最短辺の長さ／厚さが5以上である。

【請求項3】板状結晶の結晶面の方向を揃える方法が、下記(1)～(3)のいずれかの方法である請求項1又は2に記載の複合酸化物焼結体の製造方法：

(1) 板状結晶を含むスラリーを濾過する方法、(2) 板状結晶を含むスラリーをドクターブレード法によって薄膜化する方法、(3) 板状結晶を含むスラリーを磁場中で乾燥させる方法。

【請求項4】一軸加圧下に焼結させる方法が、板状結晶の成長した面に垂直方向に加圧した状態で焼結させる方法である請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の焼結体であって、絶対温度300～973Kにおいて100 $\mu\text{V}/\text{K}$ 以上のゼーベック係数を有することを特徴とする複合酸化物焼結体。

【請求項6】一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の焼結体であって、絶対温度300～973Kにおいて10 $\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下の電気抵抗率を有することを特徴とする複合酸化物焼結体。

【請求項7】一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の焼結体であって、絶対温度300～973Kにおいて3 W/mK 以下の熱伝導度を有することを特徴とする複合酸化物焼結体。

【請求項8】一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の焼結体であって、絶対温度300～973Kにおいて下記特性を有することを特徴とする複合酸化物焼結体：

(1) ゼーベック係数が100 $\mu\text{V}/\text{K}$ 以上、(2) 電気抵抗率が10 $\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下、(3) 熱伝導度が3 W/mK 以下。

【請求項9】請求項5～8のいずれかに記載された複合

酸化物焼結体からなるp型熱電変換材料。

【請求項10】請求項9に記載されたp型熱電変換材料を含む熱電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた熱電変換性能を有する複合酸化物焼結体及びその製造方法に関する。

【0002】

10 【従来の技術】我が国では、一次供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率は30%程度しかなく、約70%ものエネルギーを最終的には熱として大気中に廃棄している。また、工場やごみ焼却場などにおいて燃焼により生ずる熱の大半も他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように、我々人類は非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

【0003】エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用できるようにすることが有効である。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換は有効な手段である。この熱電変換とは、ゼーベック効果を利用したものであり、熱電変換材料の両端で温度差をつけることで電位差を生じさせて発電を行うエネルギー変換法である。このような熱電変換を利用した熱電発電では、熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に配置し、もう一端を大気中(室温)に配置して、それぞれの両端に導線を接続するだけで電気が得られ、一般の発電に必要なモーターやタービン等の可動装置は全く必要ない。このためコストも安く、燃焼等によるガスの排出も無く、熱電変換材料が劣化するまで継続的に発電を行うことができる。

【0004】このように、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担う技術として期待されているが、熱電発電を実現するためには、高い熱電変換効率を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料を大量に供給することが必要となる。

【0005】現在、高い熱電変換効率を有する物質としては、金属間化合物が知られている。しかしながら、金属間化合物の熱電変換効率は最大で10%程度であり、しかも、空気中では500K程度以下の温度でしか利用できない。また、金属間化合物の種類によっては毒性元素や希少元素を構成元素とするものもある。

【0006】このため、廃熱を利用する熱電発電は、未だ実用化には至っていない。よって、毒性が少なく存在量の多い元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、しかも高い熱電変換効率を有する材料の開発が期待されている。

50 【0007】近年、耐久性に優れ、高い熱電変換効率を

有する材料として、Ca、Sr、Bi、Na等を含有するCo系複合酸化物が報告されており、その実用化が有望視されている。しかしながら、これらの複合酸化物は、単結晶では高性能を示すものの、焼結体のような多結晶体では、1/3程度以下まで性能が低下してしまう。この様な多結晶体における性能の低下の主な原因は、電気抵抗が単結晶よりも高くなることによるものと考えられる。

【0008】上記したCo系複合酸化物を熱電変換材料として実際に応用する場合には、任意の形状で大型の材料を容易に製造できることから、焼結体の利用が望まれる。このため、Co系複合酸化物の焼結体における熱電変換性能の向上が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、優れた熱電変換性能を有するCo系複合酸化物の焼結体を提供することを主な目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した課題を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、多結晶焼結体の電気抵抗を低減するためには、各結晶の結晶軸の向きを揃えることが有効であることを見出した。そして、Co系複合酸化物板状結晶のよく成長した結晶面の向きを揃えた後、結晶面に対して垂直方向に加圧して焼結する方法によれば、結晶粒の方位が非常によく揃った高密度の焼結体を得ることができ、得られた焼結体は、優れた熱電変換性能を有するものとなることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、以下の複合酸化物焼結体、その製造方法、及び該焼結体を用いた熱電材料を提供するものである。

1. 一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の板状結晶を原料として用い、該板状結晶の結晶面の方向を揃えて成形した後、得られた成形体を一軸加圧下に焼結させることを特徴とする複合酸化物焼結体の製造方法。

2. 複合酸化物の板状結晶が、下記(1)～(3)の条件を満足するものである上記項1に記載の複合酸化物焼結体の製造方法：

(1) 相対する成長した二面を有する板状構造の結晶であり、(2) 成長した面における最長辺の長さが100 μm 以上、最短辺の長さが10 μm 以上であって、最長辺の長さ/最短辺の長さが100以下であり、(3) 相対する成長した二面間の厚さが50 μm 以下であって、成長した面の最短辺の長さ/厚さが5以上である。

3. 板状結晶の結晶面の方向を揃える方法が、下記(1)～(3)のいずれかの方法である上記項1又は2に記載の複合酸化物焼結体の製造方法：

(1) 板状結晶を含むスラリーを濾過する方法、(2)

板状結晶を含むスラリーをドクターブレード法によって薄膜化する方法、(3) 板状結晶を含むスラリーを磁場中で乾燥させる方法。

4. 一軸加圧下に焼結させる方法が、板状結晶の成長した面に垂直方向に加圧した状態で焼結させる方法である上記項1～3のいずれかに記載の方法。

5. 一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の焼結体であって、絶対温度300～973Kにおいて100 $\mu\text{V/K}$ 以上のゼーベック係数を有することを特徴とする複合酸化物焼結体。

6. 一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の焼結体であって、絶対温度300～973Kにおいて10m Ωcm 以下の電気抵抗率を有することを特徴とする複合酸化物焼結体。

7. 一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の焼結体であって、絶対温度300～973Kにおいて3W/mK以下の熱伝導度を有することを特徴とする複合酸化物焼結体。

8. 一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の焼結体であって、絶対温度300～973Kにおいて下記特性を有することを特徴とする複合酸化物焼結体：

(1) ゼーベック係数が100 $\mu\text{V/K}$ 以上、(2) 電気抵抗率が10m Ωcm 以下、(3) 熱伝導度が3W/mK以下。

9. 上記項5～8のいずれかに記載された複合酸化物焼結体からなるp型熱電変換材料。

10. 上記項9に記載されたp型熱電変換材料を含む熱電変換モジュール。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の複合酸化物焼結体の製造方法では、原料としては、一般式： $\text{Ca}_{2.2\sim3.6}\text{Na}_{0\sim0.8}\text{Sr}_{0\sim0.8}\text{Bi}_{0\sim0.8}\text{Co}_4\text{O}_{8.8\sim9.2}$ で表される複合酸化物の板状結晶を用いる。

【0013】上記一般式で表される複合酸化物は、Coの周囲を六個の酸素が八面体配位した単位格子が、その一边を共有するように層状に広がったCoO₂層と、岩塩(NaCl)構造を有するMO-CoO-MO(Mは、Ca、Sr、Bi及びNaの少なくとも一種である)の順で積み重なった層とが、c軸方向に交互に積層した構造を有するものである。この様な構造を有する複合酸化物の板状結晶を原料として使用し、後述する方法によって焼結体を製造することによって、結晶粒の結晶面の方向が揃った優れた熱電変換性能を有する焼結体を得ることができる。

【0014】上記複合酸化物の板状結晶の形状については、特に限定的ではないが、下記(1)～(3)の条件

を満足することが好ましい。尚、複合酸化物の板状結晶は、単結晶であることが好ましい。

(1) 相対する成長した二面を有する板状構造の結晶であり、(2) 成長した面における最長辺の長さが $100\mu\text{m}$ 以上、最短辺の長さが $10\mu\text{m}$ 以上であって、最長辺の長さ/最短辺の長さが 100 以下であり、(3) 相対する成長した二面間の厚さが $50\mu\text{m}$ 以下であって、成長した面の最短辺の長さ/厚さが 5 以上である。

【0015】尚、複合酸化物の板状結晶の形状については、顕微鏡観察によって任意に選択した 100 個の結晶について測定した平均値が上記範囲内であればよいが、測定した 100 個の結晶の中で、 70% 以上の結晶が上記範囲内にあることが好ましく、 90% 以上の結晶が上記範囲内にあることがより好ましく、全ての結晶が上記範囲内にあることが最も好ましい。

【0016】原料として用いる複合酸化物の板状結晶の結晶構造の一例を示す走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。この電子顕微鏡写真から、板状結晶はよく成長した面、即ち a 面を有するものであることが判る。

【0017】複合酸化物の板状結晶を製造する方法としては、上記した条件を満足する複合酸化物の板状結晶を製造できる方法であれば各種方法を採用できる。例えば、固相反応法、ゾル・ゲル法、水熱合成法等も利用できるが、特に、フラックス法、ゾーンメルト法、引き上げ法、ガラス前駆体を経由するガラスアニール法等の単結晶製造法を好適に利用できる。

【0018】これらの各方法の具体的な条件については、目的とする組成の複合酸化物が形成されるように適宜決めればよい。

【0019】例えば、ガラス前駆体を経由するガラスアニール法について簡単に説明すると、まず、原料物質を溶融し、急冷して固化させる。この際の溶融条件は、原料物質を均一に溶融できる条件であれば良いが、溶融容器からの汚染や原料成分の蒸発を防止するためには、例えば、アルミナ製ルツボを用いる場合には、 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 程度に加熱して溶融することが好ましい。加熱時間については特に限定はなく、原料物質が均一に溶融するまで加熱すればよく、通常、 $30\text{分}\sim 1\text{時間}$ 程度の加熱時間とすれば良い。加熱手段については、特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等の任意の手段を採用することができる。溶融の際の雰囲気は、例えば空気中や $300\text{ml}/\text{分}$ 程度以下の酸素気流中等の酸素含有雰囲気とすればよいが、原料物質が十分量の酸素を含む場合には、不活性雰囲気でも溶融しても良い。

【0020】急冷条件については特に限定的ではないが、形成される固化物の少なくとも表面部分がガラス状の非晶質層となる条件で急冷すればよい。例えば、溶融物を金属板上に流し出し、上方から圧縮する等の手段により急冷すればよい。冷却速度は、通常、 $500^\circ\text{C}/\text{秒}$ 程度以上とすることが好ましく、 $10^3^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上とす

ることがより好ましい。

【0021】次いで、急冷により形成された固化物を酸素含有雰囲気中で熱処理することによって、該固化物の表面から複合酸化物が単結晶として成長する。

【0022】熱処理温度は、 $880\sim 930^\circ\text{C}$ 程度とすればよく、空気中や酸素気流中等の酸素含有雰囲気中で加熱すればよい。酸素気流中で加熱する場合には、例えば、 $300\text{ml}/\text{分}$ 程度以下の流量の酸素気流中で加熱すればよい。熱処理時間については、特に限定はなく、目的とする単結晶の成長の程度に応じて決めればよいが、通常、 $60\sim 1000\text{時間}$ 程度の加熱時間とすればよい。

【0023】原料物質の混合割合は、目的とする複合酸化物の組成に応じて決めることができる。具体的には、上記固化物の表面の非晶質層部分から複合酸化物単結晶が形成される際に、該非晶質部分の溶融物の組成を液相組成として、これと相平衡にある固相の組成の酸化物単結晶が成長するので、互いに平衡状態にある融液相と固相(単結晶)の組成の関係によって、出発原料の組成を決めることができる。

【0024】また、フラックス法で板状結晶を製造する場合には、例えば、 NaCl 、 CaCl_2 、 SrCl_2 等の各種塩化物等をフラックス成分として用い、溶融したフラックス成分中に原料物質が溶解するように加熱し、その後徐冷することによって、溶融塩中で目的とする複合酸化物の板状結晶を成長させることができる。

【0025】板状結晶を製造する際に用いる原料物質は、製造方法に応じて適宜選すればよく、例えば、金属単体、酸化物、各種化合物(炭酸塩等)等を用いることができる。このような原料物質の具体例としては、 Ca 源として、酸化カルシウム(CaO)、塩化カルシウム(CaCl_2)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、アルコキシド化合物(ジメトキシカルシウム($\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、ジエトキシカルシウム($\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、ジプロポキシカルシウム($\text{Ca}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)等)等を挙げることができ、 Sr 源として、酸化ストロンチウム(SrO)、過酸化ストロンチウム(SrO_2)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、硝酸ストロンチウム($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化ストロンチウム($\text{Sr}(\text{OH})_2$)、アルコキシド化合物(ジメトキシストロンチウム($\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、ジエトキシストロンチウム($\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、ジプロポキシストロンチウム($\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)等)等を挙げることができ、 Bi 源として、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、硝酸ビスマス($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)、塩化ビスマス(BiCl_3)、水酸化ビスマス($\text{Bi}(\text{OH})_3$)、アルコキシド化合物($\text{Bi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Bi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Bi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 等)等を挙げることができ、 Na 源として、酸化ナトリウム

(Na_2O)、硝酸ナトリウム(NaNO_3)、塩化ナトリウム(NaCl)、水酸化ナトリウム(NaOH)、アルコキシド化合物(NaOCH_3 、 NaOC_2H_5 、 NaOC_3H_7 等)等を挙げることができ、 Co 源として、酸化コバルト(CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4)、塩化コバルト(CoCl_2)、炭酸コバルト(CoCO_3)、硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化コバルト($\text{Co}(\text{OH})_2$)、アルコキシド化合物(ジプロポキシコバルト($\text{Co}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)等)等を挙げることができる。上記した化合物の他に、目的とする複合酸化物の構成元素を二種以上含む化合物を使用してもよい。

【0026】本発明方法では、上記した複合酸化物の板状結晶の結晶面の方向を揃えて成形した後、得られた成形体を一軸加圧下に焼結させることによって、目的とする複合酸化物焼結体を製造する。

【0027】板状結晶の結晶面の方向を揃える方法については、特に限定的ではないが、例えば、(1)該板状結晶を含むスラリーを濾過する方法(濾過法)、(2)該板状結晶を含むスラリーをドクターブレード法によって薄膜化する方法(ドクターブレード法)、(3)該板状結晶を含むスラリーを磁場中で乾燥させる方法(磁場中配向法)、等を適用できる。これらの方法によれば、板状結晶のよく成長した面が一定方向にほぼ平行に揃った成形体を得ることができる。

【0028】以下、上記(1)～(3)の各方法について、より詳細に説明する。

(1)濾過法：上記した複合酸化物の板状結晶を含むスラリーを調製した後、これを濾過することによって、板状結晶のよく成長した面を濾紙又はフィルター面に平行に配向させることができる。この際、吸引濾過法などを適宜適用できる。

【0029】スラリーを形成するための溶媒の種類については特に限定的ではなく、原料とする板状結晶を均一に分散させることが可能なものであれば良く、例えば、水や各種有機溶媒を使用できる。スラリー中の複合酸化物の濃度についても特に限定的ではなく、均一なスラリーが形成可能であって、適度な濾過速度を有するスラリーが形成されるように適宜決めればよい。

【0030】スラリー中には、更に、必要に応じて、粘性調整剤や分散剤等を添加しても良い。

(2)ドクターブレード法：ドクターブレード法は、薄膜形成方法として公知の方法であり、例えば、上記した複合酸化物の板状結晶を含むスラリーをキャリアテープなどの基材上に注ぎ、ドクターブレードと呼ばれるナイフ刃物の隙間、即ち、スリット間を通過させることで薄膜化して、板状結晶を配向させる方法である。

【0031】ドクターブレード法の具体的な条件については、公知の条件を適宜適用すればよい。

(3)磁場中配向法：上記した複合酸化物の板状結晶を含むスラリーを調製した後、該スラリーを磁場中で乾燥

させることによって、板状結晶の結晶軸を一方向に配向させることができる。この方法は、結晶の磁化の異方性を利用するものであり、磁場の方向に対して板状結晶の良く成長した面が垂直となるように板状結晶が配向する。

【0032】スラリーの調製方法や使用できる溶媒の種類等については、特に限定的ではなく、上記した濾過法と同様に、上記板状結晶が均一に分散したスラリーが形成される様に適宜決めればよい。

【0033】磁場の強さについては、特に限定的ではないが、通常、1～5T(テスラ)程度とすればよい。このような磁場中でスラリーを乾燥させて溶媒を除去することによって、板状結晶の結晶面が一定方向に配列した成形体を得ることができる。本発明方法では、上記した方法によって板状結晶の結晶面の向きを揃えて成形した後、得られた成形体を一軸加圧下に焼結させることによって、結晶面の方向が非常に良く揃った焼結体を得ることができる。しかも、得られた焼結体は、板状結晶を加圧下に焼結させて得られるために、非常に高密度の焼結体となる。

【0034】焼結させる際の加圧方向については、一定方向に配向した状態の板状結晶の良く成長した面(a面)に対して垂直方向、即ち、板状結晶のc軸に平行方向とする。

【0035】焼結方法については特に限定はなく、板状結晶を配向させて得られた成形体を加圧下に焼結させて緻密な成形体を製造できる方法であればよい。このような焼結方法としては、ホットプレス焼結法、加圧下での放電プラズマ焼結法(SPS法)等を例示できる。

【0036】具体的な焼結条件については特に限定的ではなく、使用する型のサイズ、成形体を構成する複合酸化物の組成などに応じて、緻密な焼結体が形成されるように適宜設定すればよい。焼成雰囲気は、特に制限されず、大気中などの酸化雰囲気下、真空雰囲気下などを例示することができる。

【0037】焼結条件の具体例としては、ホットプレス焼結法では、例えば、圧力を10～20MPa程度、焼結温度を700～850℃程度程度として、焼結時間を5～40時間程度とすればよい。また、放電プラズマ焼結法では、例えば、圧力を10～50MPa程度、焼結温度を800～900℃程度程度として、焼結時間を10分～10時間程度とすればよい。

【0038】本発明方法において原料として用いる複合酸化物は、二種類の異なる副格子がc軸方向に交互積層した構造を有するため、一般的な製造方法ではa面がよく成長するものである。このような原料について、結晶面の方向を揃えた後、一軸加圧下で焼結させることによって、結晶面の方向が非常に良く揃った複合酸化物焼結体を得ることができる。

【0039】このような焼結体は、電気抵抗の低いa面

がすべての結晶粒でほぼ一方に揃い、しかも高密度化されていることによって、低い電気抵抗率を示すものとなっている。このため、本発明方法によれば、熱電変換材料としての実用的な温度範囲である、少なくとも300～973 Kの温度範囲において10 mΩ cm以下という低い電気抵抗率を示す焼結体を得ることができ、6 mΩ cm以下という非常に低い電気抵抗率を示す焼結体を得ることもできる。

【0040】更に、本発明方法によれば、少なくとも300～973 Kの温度範囲において、100 μV/K以上という高いゼーベック係数(S)を示す焼結体を得ることができる。

【0041】また、該焼結体は、熱伝導度については低い値であり、少なくとも300～973 Kの温度範囲において、3 W/mK以下の熱伝導度を示すものとすることができる。

【0042】この様に、本発明方法によって得られる焼結体は、熱電変換材料としての実用的な温度範囲である少なくとも300～973 Kという温度範囲において、ゼーベック係数が高く、且つ電気抵抗率と熱伝導度が低い値を示すものであり、更に、この温度範囲外においても優れた熱電変換性能を発揮することができる。

【0043】本発明方法によって得られる複合酸化物焼結体は、上記した特性を利用して、例えば、従来の金属間化合物材料では不可能であった、空气中、高温で用いる熱電変換材料として有効に用いることができる。よって、該複合酸化物焼結体を熱電発電モジュールのp型熱電変換素子としてシステム中に組み込むことにより、これまで大気中に廃棄されていた熱エネルギーを有効に利用することが可能になる。また、ペルチェ効果を用いた熱電モジュールへの応用も可能である。

【0044】本発明の複合酸化物焼結体からなる熱電変換材料をp型熱電変換素子として用いた熱電変換モジュールの一例の模式図を図2に示す。該熱電変換モジュールの構造は、公知の熱電変換モジュールと同様であり、高温部用基板、低温部用基板、p型熱電変換材料、n型熱電変換材料、電極、導線等により構成される熱電発電モジュールであり、本発明の複合酸化物焼結体はp型熱電変換材料として使用されている。

【0045】

【発明の効果】本発明の複合酸化物焼結体の製造方法によれば、高いゼーベック係数を有する複合酸化物を原料として用いて、結晶粒の配列方向が揃った高密度の多結晶焼結体を得ることができる。

【0046】得られる複合酸化物焼結体は、高い性能指数(ZT)を有する金属酸化物の多結晶体であり、高性能の熱電材料として有用性の高いものである。

【0047】特に、本発明方法により得られる複合酸化物焼結体は、焼結法によって得られる多結晶体であることから、所望の大きさのものを容易に製造できるので、

熱電変換材料(熱電変換素子)として各種の用途に用いることができる。

【0048】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0049】なお、各実施例において、複合酸化物の板状結晶を製造するために用いた原料物質は、下記の通りである。

*Ca源：炭酸カルシウム(CaCO₃)

*Sr源：炭酸ストロンチウム(SrCO₃)

*Bi源：酸化ビスマス(Bi₂O₃)

*Na源：炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)

*Co源：酸化コバルト(Co₃O₄)

実施例1

複合酸化物の調製

CaCO₃とCo₃O₄をCa:Co=1:3の元素比で混合して板状結晶製造用原料混合粉末を調製し、SrCl₂とCaCl₂をSr:Ca=5:1の元素比となるように混合して、フラックス用混合粉末を調製した。これらの原料混合粉末とフラックス用混合粉末を重量比で1:2となるように混合し、900℃まで加熱した後、600℃まで1℃/時間の冷却速度で徐冷し、更に室温まで放冷した。その後、水洗によりフラックスを取り除き、複合酸化物の板状結晶を得た。得られた板状結晶は、平均組成がCa_{2.9}Co_{4.0}O_{9.1}であり、平均最長辺と平均最短辺の長さがそれぞれ1 mmと500 μmで、平均厚さが10 μmであった。

【0050】尚、上記した板状結晶の大きさは、顕微鏡観察によって測定した100個の結晶についての測定値の平均値である。

【0051】焼結体の製造

上記した方法で得た板状結晶10 gをエタノール200 ml中で混合して均一に分散させた後、得られた分散液を吸引濾過した。濾過後には、濾紙上では板状結晶のよく成長した面(ab面)が濾紙面に平行に配向した状態であった。

【0052】この様にして結晶面の方向を揃えた複合酸化物を一軸加圧下にホットプレス焼結した。加圧方向は、板状結晶のよく成長した面(ab面)に垂直方向とし、圧力12 MPa、焼結温度820℃、焼結時間20時間とした。

【0053】得られた焼結体について、焼結時の加圧軸に垂直な面のX線回折図を図3に示す。図3では、(001)で指数付けされる回折ピークが強く現れており、該焼結体の結晶粒のab面が加圧軸に対して垂直に揃っていることが示されている。

【0054】また、実施例1で得られた焼結体について、300～973 Kにおける電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図4に示す。このグラフから、実施例1で得られた焼結体は、1 mΩ cm程度の低い電気抵抗率

であることが判る。尚、後述する全ての実施例において、電気抵抗率は300～973 Kにおいて10 mΩ cmを下回る値であった。

【0055】更に、300～973 Kにおけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフを図5に示す。このグラフから、実施例1で得られた焼結体が、300 K以上の温度範囲において、120 μV/Kを上回る高いゼーベック係数を示すことが判る。尚、後述する全ての実施例において、ゼーベック係数は300～973 Kにおいて100 μV/Kを上回る値であった。

【0056】図6には、実施例1の焼結体について、373～973 Kにおける熱伝導度の温度依存性をグラフとして示す。このグラフから、実施例1の焼結体は、2.3 W/mK程度以下という低い熱伝導度であることが判る。尚、後述する全ての実施例においても、300～973 Kにおいて熱伝導度は3 W/mK以下という低い値であった。

【0057】実施例2～19

下記表1又は表2に示す平均組成（元素比）を有し、かつ表1又は表2に示す形状（最長辺、最短辺および厚さ）の複合酸化物板状結晶を用い、実施例1と同様に*

* 濾過法によって該板状結晶の結晶面を揃えた後、一軸加圧下に焼結させた。

【0058】各表の焼結方法の項に記載したホットプレス法は、表中に記載した圧力、温度及び焼結時間で実施例1と同様にして焼結させる方法であり、放電プラズマ法は、表中に記載した圧力、温度及び焼結時間で放電プラズマ法によって焼結させる方法である。これらの何れの場合にも、加圧方向は、板状結晶のよく成長した面（a b面）に垂直方向とした。

10 【0059】各実施例で得られた各焼結体について、973 Kにおける熱電変換指数（ZT）を表中に記載する。ここでZTは、以下の式によって定義される値であり、材料の熱電変換効率を示し、この値が高いほど変換効率が高くなる。本発明では、全ての実施例において、ZTは973 Kで1.0を上回る値であった。

【0060】 $ZT = S^2 T \sigma / \kappa$

S：ゼーベック係数、T：絶対温度、σ：電気伝導度、κ：熱伝導度

【0061】

【表1】

No.	板状単結晶の平均組成						最長辺 最短辺 厚さ (平均長)	配向化方法	焼結方法	ZT 973 K
	Ca	Sr	Bi	Na	Co	O				
1	2.9	0	0	0	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 820℃ 20時間 12 MPa	1.2
2	3.5	0	0	0	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 850℃ 5時間 20 MPa	1.3
3	2.8	0	0	0.2	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 850℃ 5時間 20 MPa	1.3
4	3.4	0	0	0.2	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 850℃ 5時間 20 MPa	1.3
5	2.8	0	0.3	0	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 850℃ 5時間 20 MPa	1.2
6	3.4	0	0.2	0	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 850℃ 5時間 20 MPa	1.2
7	2.8	0	0.2	0.2	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 700℃ 40時間 10 MPa	1.3
8	3.0	0	0.3	0.2	4	9.1	1 mm 500 μm 15 μm	濾過法	ホットプレス法 700℃ 40時間 10 MPa	1.1
9	2.8	0	0.2	0.3	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 700℃ 40時間 10 MPa	1.5
10	2.9	0.2	0	0	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 700℃ 40時間 10 MPa	1.2

13

14

No.	板状単結晶の 平均組成						最長辺 最短辺 厚さ (平均長)	配向化方法	焼結方法	ZT 973 K
	Ca	Sr	Bi	Na	Co	O				
11	3.2	0.2	0	0	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 700 °C 40 時間 10 MPa	1.2
12	2.8	0.2	0	0.2	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 700 °C 40 時間 10 MPa	1.3
13	3.1	0.2	0	0.2	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 700 °C 40 時間 10 MPa	1.3
14	2.6	0.2	0.3	0	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 700 °C 40 時間 10 MPa	1.4
15	3.1	0.2	0.2	0	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 700 °C 40 時間 10 MPa	1.5
16	2.6	0.2	0.2	0.1	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 700 °C 40 時間 10 MPa	1.6
17	3.1	0.2	0.1	0.1	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	ホットプレス法 700 °C 40 時間 10 MPa	1.4
18	2.6	0.2	0.2	0.1	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	放電プラズマ 焼結法 800 °C 10 分 10 MPa	1.6
19	2.6	0.2	0.2	0.1	4	9.1	1 mm 500 μm 10 μm	濾過法	放電プラズマ 焼結法 800 °C 10 時間 10 MPa	1.6

【図面の簡単な説明】

【図 1】原料として用いる複合酸化物の板状結晶の外観を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図 2】本発明の複合酸化物焼結体を熱電変換材料として用いた熱電発電モジュールの模式図。

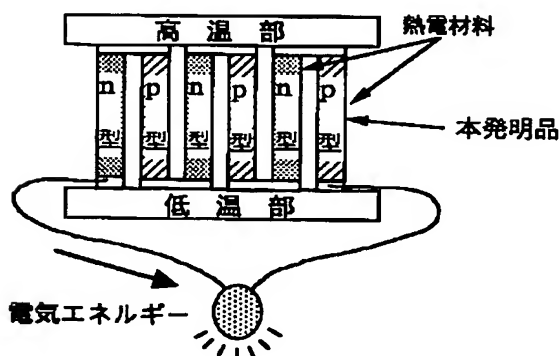
【図 3】実施例 1 で得られた複合酸化物焼結体の X 線回折図。

* 【図 4】実施例 1 で得られた複合酸化物焼結体の電気抵抗率の温度依存性を示すグラフ。

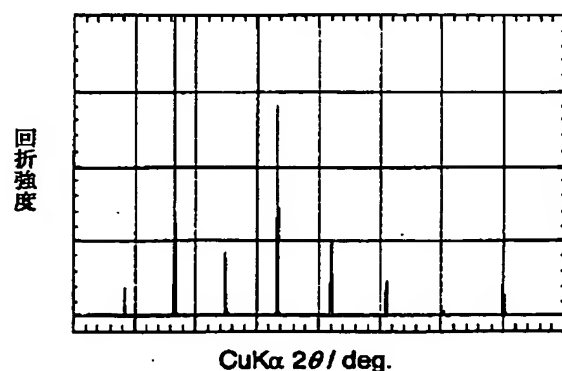
【図 5】実施例 1 で得られた複合酸化物焼結体のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ。

【図 6】実施例 1 で得られた複合酸化物焼結体の熱伝導度の温度依存性を示すグラフ。

【図 2】



【図 3】



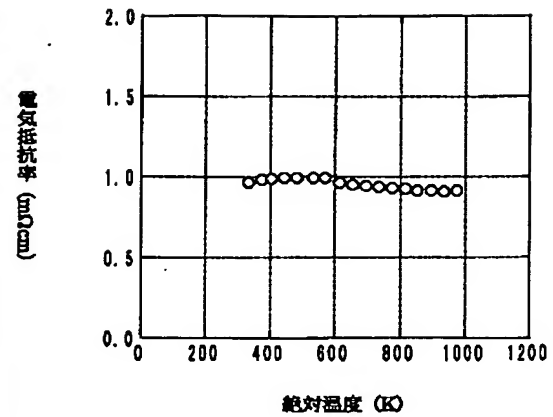
(9)

特開2003-306380

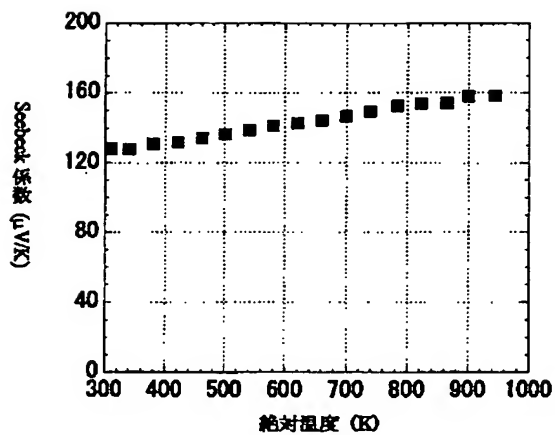
【図1】



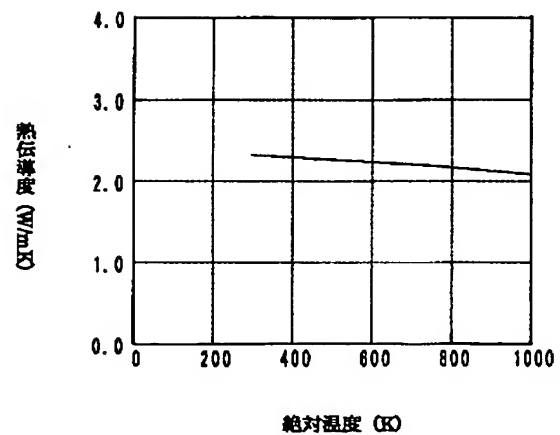
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G030 AA03 AA08 AA09 AA28 AA43
 BA01 CA02 CA04 CA08 GA01
 GA19 GA29
 4G048 AA04 AA05 AB01 AB06 AC08
 AD01 AD06 AE05